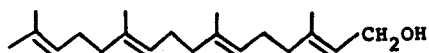


identified as geranylgeraniol (IV) a well known diterpene occurring in several species (3-5). The presence of this diterpene alcohol which as far as we know is being reported for the first time in this species is probably responsible for the unexpected properties shown by the mixture of diacids used as dye.



GERANYLGERANIOL (IV)

Experimental

Bixa orellana's seeds (500g) were extracted with toluene in a Soxhlett apparatus giving 17.1g of a crude extract. Silica gel chromatography using solvents of increasing polarity gave 55 fractions. Fraction 21 was dissolved in ethyl ether and extracted with NaOH 5% (5x30ml) giving organic and aqueous layers. The ether layer was washed with water (2x30ml), dried with anhydrous sodium sulphate giving, after solvent evaporation, 800mg of a viscous oil. This oil was chromatographed again on a preparative silica gel plate, eluted with chloroform:acetone (98:2) giving a pure material PMR (CDCl₃) 60MHz: 5.30 (m, 1H), 5.05 (m, 3H), 4.05 (d, 2H), 2.0 (m, 12H), 1.65 (s, 6H), 1.57 (s, 9H). IR (film) (cm⁻¹): 3400, 2960, 2860, 1650, 1450, 1385, 1050. MS (m/z) (%): M+ 290(5), 275(8), 259(3), 257(5), 189(20), 177(18), 161(36), 159(14), 149(22), 147(21), 137(48), 136(73), 135(47), 121(71), 107(58), 93(84), 81(96), 69(100). Acetylation of this alcohol using pyridine/acetic anhydride gave a monoacetate which has spectral data identical to geranylgeraniol acetate (5).

Acknowledgements:

The authors are indebted to CNPq and FINEP for financial support.

References

1. "The Merck Index", 9th. Ed., Rahway, N.J. Merck 1976 p. 170
2. Araújo, F.W.L.; Craveiro, A.A.; Oliveira, C.L.; Ferreira, F.V.A.; Queiroz, F.J.O.; *Ciência e Cultura* (1987) 07 (supl) p.558.
3. Thompson, G.A.; Purcell, A.E.; Bonner, J.; *J. Plant. Physiol.* (1960), 35, 67.

4. Nagasampagi, B.A.; Yankov, L.; Sukh, D.; *Tetrahedron Lett.* (1967) 189.
5. Ahlquist, L.; Bergstrom, G.; Liljenberg, C.; *Prog. Chem. Fats other Lipids* (1978), 16, 231.

POLIACETILENOS DE *SIPHOCAMPYLUS HUMILIS* WIMM. (LOBELIACEAE)

Aderbal F. Magalhães, Durval M. Vieira, Eva. G. Magalhães e George J. Shepherd*

Instituto de Química e * Instituto de Biologia (UNICAMP), Cx. Postal 6154, CEP 13081, Campinas, SP, Brasil.

Recebido em 22/03/89

Abstract: POLYACETYLENES FROM *SIPHOCAMPYLUS HUMILIS* WIMM. (LOBELIACEAE).

Analysis of ethereal extracts from brazilian species of *Siphocampylus humilis* Wimm., gave the tetra-4E,12E-diene-8,10-diyne-1,6,7-triol, its aldehyde derivative, and the tetradeca-4E,8E,12E-triene-10-yne-1,6,7-triol, all previously isolated from others *Siphocampylus* and *Lobelia* species.

Recentemente registramos a ocorrência de poliacetilenos contendo 14 átomos de carbono, em 6 espécies de *Lobelia* e 4 espécies de *Siphocampylus*⁽¹⁾.

Estamos comunicando agora, o isolamento dos poliacetilenos 1 - 3, de *Siphocampylus humilis* Wimm. (Lobeliaceae), espécie anteriormente coletada nos arredores de Campos de Jordão (SP), em julho de 1987. A planta é nativa do Brasil⁽²⁾, de pequeno porte (ca 20 cm) e rara ocorrência.

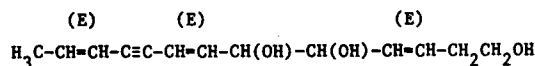
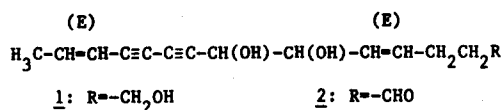
Estes 3 poliacetilenos foram previamente encontrados em espécies de *Lobelia* e *Siphocampylus*, sendo que 1 foi originalmente iso-

lado de L. cardinalis⁽³⁾ e ocorre em todas as lobelioideae estudadas até aqui⁽¹⁾. O poliacetileno 2 apenas não foi detectado em L. camporum, L. numularioides e S. westinianus, tendo sido postulada a sua presença em L. cardinalis^(1,3). O constituinte representado pela estrutura 3, por sua vez, foi isolado de todas as espécies de lobeliáceas, anteriormente estudadas por nós, exceto em L. numularioides⁽¹⁾.

Alguns espécimens de S. humilis foram coletados e uma amostra depositada no Herbarium da Unicamp. As flores foram destacadas e o resto (partes aéreas e raízes, ca 150 g) foi triturado e submetido à percolação com éter, à temperatura ambiente.

O extrato etéreo foi processado conforme descrito na referência 1, donde isolamos e identificamos por métodos espectrométricos (RMN de ¹H; IV, UV e EM) e análise cromatográfica comparativa (cromatografia em camada delgada de sílica gel GF₂₅₄, eluída continuamente com CHCl₃ por 4 horas, e com éter etílico da mesma maneira por 3 horas; por exemplo: na eluição com Et₂O 1, 2 e 3 apresentaram R_f 0,32; 0,56 e 0,22 respectivamente) os referidos constituintes (1-3).

As quantidades dos poliacetilenos isolados, foram estimados a partir de seus espectros no ultravioleta, com base nos valores de ε, nos máximos de absorção⁽⁴⁾, como sendo 95, 8 e 19 mg/kg de material fresco, para 1, 2 e 3 respectivamente.



3

Bibliografia:

1. Magalhães, A.F.; Vieira, D.M.; Magalhães, E.G.; Shepherd, G.J.; Phytochemistry (1988) 27 [12] 3827.
2. Wimmer, F.E.; (1957) Campanulaceae-Lobelioideae, in Das Pflanzenreich IV, 276b (107 Heft), p. 332, Akademie Verlag, Berlin.
3. Bentley, R.K.; Higham, C.A.; Jenkins, J.K.; Jones, E.R.H.; Thaller, V.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1974) 1987.
4. Bohlmann, F.; Burkhardt, T.; Zdero, C.; Naturally Occurring Acetylenes (1973) p. 4. Academic Press, London.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa outorgada a DMV, e CNPq e FINEP pelos auxílios concedidos.